

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2008 Thomson Reuters. All rts. reserv.

0004575027

WPI ACC NO: 1988-328068/ 198846

XRAM Acc No: C1988-145187

Waterproofing water-soluble, polysaccharide fibre obtd. from seaweed - by treating with aceto acetylated PVA resin

Patent Assignee: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY (AGEN); NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO (NISY)

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
JP 63243400	A	19881011	JP 1986272701	A	19861114	198846 B
JP 2512395	B2	19960703	JP 1986272701	A	19861114	199631 E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1986272701 A 19861114

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
JP 63243400	A	JA	6	0	
JP 2512395	B2	JA	5	0	Previously issued patent JP 63243400

Alerting Abstract JP A

Waterproofing of (A) water-soluble, seaweed-originating polysaccharide fibres or fibre sheets comprises treating them with an aq. soln. of (B) acetoacetylated PVA-type resin. The treated water-soluble, seaweed-originating polysaccharide fibres or fibre sheets are pref. irradiated with active rays (e.g., when they have a water content of at least 20 wt.%). The aq. soln. of (B) contains, e.g., 0.2 to 20 mol.% of (B). (B) has a degree of saponification of, e.g. 70 to 100 mol.% and degree of polymerisation of, e.g., 300 to 2,000. The amt. of (B) attached to (A) is, e.g. 0.1 to 10 g per 100 g (A) (on dry wt. basis).

Pref. the water-soluble, seaweed-originating polysaccharide is alginic acid, alkali metal alginate or their mixt..

USE/ADVANTAGE - For preparing bioreactors, biosensors, and biochips. Method makes possible the inclusion of enzymes, microorganisms, and diagnostic medicines within (A).

Title Terms/Index Terms/Additional Words: WATERPROOF; WATER; SOLUBLE; POLYSACCHARIDE; FIBRE; OBTAIN; SEAWEED; TREAT; ACETO; ACETYLATE; PVA; RESIN; POLYVINYL; ALCOHOL

Class Codes

International Classification (+ Attributes)

IPC + Level Value Position Status Version

D06M-0101/00	A	N	L	R	20060101
D06M-0101/02	A	N	L	R	20060101
D06M-0101/06	A	N	L	R	20060101
D06M-0015/333	A	I	F	R	20060101
D21H-0013/00	A	I	L	R	20060101
D21H-0013/32	A	I		R	20060101
D21H-0019/20	A	I	L	R	20060101
D06M-0015/21	C	I	F	R	20060101
D21H-0013/00	C	I	L	R	20060101
D21H-0019/00	C	I	L	R	20060101

File Segment: CPI

DWPI Class: A11; A96; B04; D16; F01

Manual Codes (CPI/A-M): A03-A00A; A09-A; A10-E02; A12-G03; A12-W11L;
B04-B02B; B04-B02C; B04-C02D; B04-C03B; B12-K04; D05-A01A1; D05-A01A2;
D05-A01B; D05-A03A; F03-C02A; F04-E; F04-E04; F05-A06B; F05-A06E
?

Ref. 8

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-243400

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)10月11日

D 21 H 5/12

A-7003-4L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑥ 発明の名称 水溶性海藻系多糖類繊維又は繊維シートの耐水化方法

⑭ 特 願 昭61-272701

⑮ 出 願 昭61(1986)11月14日

⑦ 発 明 者 小 林 良 生 香川県高松市花の宮町2丁目3番3号 工業技術院四国工業技術試験所内

⑧ 発 明 者 福 岡 聡 香川県高松市花の宮町2丁目3番3号 工業技術院四国工業技術試験所内

⑨ 発 明 者 松 尾 隆 吉 香川県高松市花の宮町2丁目3番3号 工業技術院四国工業技術試験所内

⑩ 出 願 人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

⑪ 指定代理人 工業技術院四国工業技術試験所所長

⑫ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区野崎町9番6号

最終頁に続く

明 細 書

ギン酸アルカリ金属塩である特許請求の範囲第(3)項記載の耐水化方法。

1. 発明の名称

水溶性海藻系多糖類繊維又は繊維シートの耐水化方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 水溶性海藻系多糖類繊維又は繊維シートをアセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液で処理することを特徴とする水溶性海藻系多糖類繊維又は繊維シートの耐水化方法。
- (2) 水溶性海藻系多糖類がアルギン酸及び/又はアルギン酸アルカリ金属塩である特許請求の範囲第(1)項記載の耐水化方法。
- (3) 水溶性海藻系多糖類繊維又は繊維シートをアセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液で処理したのち、活性光線を照射することを特徴とする水溶性海藻系多糖類繊維又は繊維シートの耐水化方法。
- (4) 水溶性海藻系多糖類がアルギン酸及び/又はアル

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、水溶性海藻系多糖類からなる繊維又は繊維シートの耐水化方法に関するものであり、詳しくは、水溶性海藻系多糖類からなる繊維又は繊維シートを酵素や生体に対して有害な手段を用いることなく耐水化する方法に関するものである。

[従来の技術]

水溶性海藻系多糖類を不溶化して成形する繊維、特にアルギン酸繊維は古くから知られており、アルギン酸ナトリウムの水溶液をカルシウム等の多価金属の水溶性塩の溶液中で紡糸することにより、水に不溶性のアルギン酸繊維が得られている。(大有機化学、20巻、228-229頁、昭和34年刊行) 更に、この不溶性繊維をアルカリ塩水溶液で処理して部分的に水溶化した状態で繊維間結合を形成して抄紙することにより、アルギン酸紙(USP 2,600,504)又は湿式不織布(Birl.

P 1,370,888)が得られることが知られている。

これらのアルギン酸繊維又はそれから得られる繊維シートは①吸湿、吸水性が大きく、従って②乾燥時にはカール、振れが起こる。③乾燥時の引張強度、弾性率が低く、又湿潤時の引張強度は著しく低い④耐候性が低く、もろくなる、などの欠点があることが知られている。(小林：蛋白質 核酸 酵素、31(11) 1056~1077)。

一方、水溶性海藻系多糖類は、その特性である水溶性、ゲル形成能、酵素や生体に対する無毒性を活用して、従来から微生物の培養基材、固定化酵素用担体として実用されている。

最近、水溶性海藻系多糖類、特にアルギン酸系からなる繊維又は繊維シートの生体適合性のある傷創被覆材、酵素又は微生物の固定化担体、更にバイオセンサー、バイオチップなど新しい機能性材料としての用途が注目されている。(例えば、小林：化学と工業 39(7) 521~523, 蛋白質 核酸 酵素 31(11) 1066~1077など)。

これらの新しい応用分野では、アルギン酸繊維又は線

学的性質は低下すると同時に繊維間結合性も低下してシートの湿潤強度が低下する可能性がある。更に乾燥後の該繊維又は繊維シートの着色が顕著であったり、不透明化したり、金属の種類によっては酵素又は生体に対する毒性が問題となる場合もある。

又、一般の水溶性高分子の耐水化方法として知られている架橋性を有する官能基を予めアルギン酸等とその水溶性又は加工性を損なうことなく導入することは容易でなく、又仮に導入できたとしても経時的に増粘又はゲル化して加工性を損なうという難点があり、一方架橋剤を用いて繊維又は紙に成形後、耐水化する方法を用いる場合、架橋のために特別な触媒又は熱処理等を必要とし、これらの架橋剤、触媒、加熱処理が酵素や生体にとって有害なことが多い、などの難点がある。

本発明の目的は、水溶性海藻系多糖類を主成分とする繊維又は繊維シートを酵素や生体に対して有害な手段を用いることなく耐水化する方法を提供することであり、本発明の他の目的は酵素や微生物を含有する耐水性のすぐれた繊維又は繊維シートあるいは生体に対して無害な繊維又は繊維シートを提供することである。

繊維シートを酵素や生体に対して有害な手段を用いることなく耐水化、即ち湿潤強度の向上をはかることが強く求められている。

従来、アルギン酸繊維自体を不溶化する方法としては、カルシウム等の多価金属イオンを含む水溶液で処理し、不溶性の塩を形成する方法が知られているが、アルギン酸繊維系シートにおける繊維間結合の強化方法については、全く知られていない。

又、一般に水溶性高分子を耐水化する方法は、多数知られておりこれらを大別すると、当該高分子に架橋性を有する官能基を導入する方法と、当該高分子に適合する架橋剤を用いる方法となる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、アルギン酸繊維又は繊維シートの耐水化に上記の多価金属塩類を用いた場合には、水不溶性と力学的性質のバランスが取りにくいこと、又配位の平衡があり所望量まで含有させることが必ずしもできないという基本的な問題がある。即ち、水不溶性の向上のために上記多価金属塩の含有率を増していくと、特に乾燥状態における繊維又は繊維シートは硬くもろくなり、力

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、水溶性海藻系多糖類又は繊維シートをアセトアセチル化ポリビニルアルコールからなる水溶液で処理したのち、室温-150℃で乾燥することによって該繊維又は繊維シートの耐水性が向上すること、又乾燥に先行してあるいは乾燥の過程で活性光線処理を行うことによって、より容易に耐水化効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

〔作 用〕

本発明でいう水溶性海藻系多糖類とは、アルギン酸及びその水溶性塩類、寒天、カラギーナン類及びこれらの2種以上の混合物である。

これらの中では、アルギン酸(塩)類が繊維形成にすぐれているため、特に有用性が高い。

本発明における水溶性のアセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂は、例えば特公昭57-45761号公報、特開昭55-137107号公報に記載の方法などで製造されるが、この方法に限定されるものではなく、例えば水溶性ポリビニルアルコール系樹脂にアセト酢酸

エステル類をエステル交換反応させることによっても得られる。

水溶性のアセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂中の含有率は、0.05モル%以上で該樹脂の水溶性の限度の範囲で選択し得るが、通常は0.1～40モル%、なかんずく0.2～20モル%の範囲を選択することが好ましい。

アセトアセチル基含有率があまりに低いと、耐水化効果が不足して、本発明の目的が達し得なくなり、又必要以上に高くしても耐水化効果は向上せず、しかも水溶性の範囲をはずれることが多くなる。

該アセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂の好ましいケン化度は、70～100モル%、又好ましい重合度は300～2,000である。

上記の水溶性アセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂の生体に対する毒性は低く、例えばアセトアセチル基の含有率5モル%、ケン化度99モル%のアセトアセチル化ポリビニルアルコールについて急性毒性は、

LD₅₀ 8g/Kg以上(ラット)

という値が得られている。(生活科学研究所・試験成績

報告) 樹脂溶液で処理した該繊維又は繊維シートは、通常、常温～150℃の熱風を用いて脱水乾燥される。この乾燥において「熱処理」は必ずしも必要でなく、風乾又は真空乾燥を行っても充分な耐水化効果が得られる。尚、乾燥において過度の加熱は水溶性海藻系多糖類の熱分解を起すので避けるべきである。

又、本発明においては、乾燥に先行して、あるいは乾燥過程において活性光線照射を行うことによって、より容易に耐水化効果が得られる。この活性光線照射は、被照射体の含水率が20重量%以上、好ましくは30重量%以上の状態で行うことが有効である。

活性光線の種類としては、電子線、α線、β線、γ線、X線などの人工光線の他、太陽光も使用可能であるが、通常は設備の簡易性、作業の安全性などから紫外線が用いられる。光源は任意のもので良く、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯等がいずれも利用可能である。

耐水化に要する照射量は例えば100μsの厚さのシート状であれば、

$$3 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5 \mu W / \text{sec} \cdot \text{cm}^2$$

書、昭和59年5月10日付)

本発明において、水溶性海藻系多糖類又は繊維シート処理に使用されるアセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液としては、重合度にもよるが、該樹脂を水に溶解して乾燥固形分濃度を0.5～10重量%の範囲に調整したものが用い得る。

尚、該水溶液には必要に応じて少量のロート油、バイン油、その他公知の界面活性剤類、消泡剤などを添加して用いても差支えない。

アセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂水溶液による水溶性海藻系多糖類繊維又は繊維シートの処理方法としては、含浸処理、表面サイジング、スプレーコーティング、キャストコーティングなど公知の表面処理方法がいずれも好適に用い得る。

該繊維又は繊維シートに対するアセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂の付着量は、該樹脂の水溶液濃度を適宜選択することによって任意に調整し得るが、該繊維又は繊維シート100g当り乾量標準で0.1～10g程度とすることが好適である。

次いで、アセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹

の光量で、0.5～10秒間程度とするが適当である。

[効 果]

本発明の製造法によれば、酵素、微生物、生化学的診断薬などの水溶性ないし水分散性の機能性物質を水溶性海藻系多糖類の繊維形成時に包括することができ、これらの包括された物質にほとんど影響を与えることなく耐水化できるから、バイオリアクター、バイオセンサー、バイオチップなどの製造法として有用である。

[実施例]

次に実施例を挙げて、本発明の製造法を更に具体的に説明する。以下、「部」又は「%」は特に断わりのない限り重量基準で示すものとする。

尚、以下の実施例において水溶性海藻系多糖類繊維又は繊維シートに対するアセトアセチル化ポリビニルアルコール系樹脂の付着量は次式を用いて算出したものである。

$$\text{付着量 (g/100g)} = \left(\frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{100}{X_1} - 1 \right) \times 100$$

但し W_1 : 処理前の繊維又は繊維シートの重量 (g)
 W_2 : 処理後の繊維又は繊維シートを105℃、4時間乾燥した後の重量 (g)

X: 処理前の繊維又は繊維シートを105℃、4時間加熱乾燥して得た乾燥固形分率(%)

アルギン酸繊維、アルギン酸繊維シートの製法:

アルギン酸ナトリウム(岩津化学(株)製、タイプH) 4.0%(乾燥固形分)の水溶液を加圧濾過機にNo. 60濾紙(東洋科学産業製)を用いて濾過し、湿式紡糸機を用いて紡糸速度13.7ml/minで孔径0.1mm、孔数1,000の口金から5%の塩化カルシウム水溶液からなる凝固浴中に紡出して繊維径12μmの「アルギン酸繊維」を得た。

この繊維を、ギロチンカッターを用いて繊維長3mmに切断し、更にスリット巾6milのフラットスクリーンを通過させて、結束した繊維を除去した。

この短繊維を0.05%のポリエチレンオキシドを含む水中に分散して0.2%の分散液とし、TAPPI標準シートマシンを用いて坪量約60g/m²になるように抄造した。

次いで、プレス脱水したのち、プレス下50~60℃で60分間の乾燥して、坪量68.2g/m²の「アルギン酸繊維シート」を得た。

乾燥強度及び湿潤強度の測定法:

調湿後の繊維シートから測定用テストピース(巾15mm、長さ200mm)を作成し、乾燥強度はそのまま、湿潤強度は該テストピースを20℃の水中に30秒間浸漬したのちテンシロンを用いてチェック間距離150mm、テストスピード100mm/minで引張強度を測定した。測定のくり返し数は6とした。

対照例1

実施例1においてアセトアセチル化ポリビニルアルコール水溶液の塗工を行わなかった他は、実施例と同様にして「未処理シート」及び「UV照射シート」を作成し、乾燥強度及び湿潤強度を測定した。

この結果を第1表にまとめて示した。

実施例2~6

実施例1で用いた「アルギン酸繊維シート」にサイズプレスコーター(実施例2,3)、タブサイズコーター(実施例4,5)及びバーコーター(実施例6)を用いて塗工し、「アルギン酸繊維シート」に対するアセトアセチル化ポリビニルアルコールの付着量、塗工後の乾燥条件及び紫外線照射条件を要更した他は、実施例1と同様

実施例1

上記の「アルギン酸繊維シート」に、アセトアセチル化度5モル%、ケン化度99モル%、重合度1,100のアセトアセチル化ポリビニルアルコールの4%水溶液(20℃における粘度15cps)をテスト用サイズプレスコーター(熊谷理機製)を用いて、液温50℃、速度90mm/min、線圧10Kg/cmで塗工し、110℃、2分間の熱風乾燥を行ったのち、80℃、線圧40Kg/cm、2パスのスーパーキャレンダー掛けを行った。

アルギン酸繊維シートに対するアセトアセチル化ポリビニルアルコールの付着量は、2.0g/100g(乾量基準)であった。

得られた塗工繊維シート(「未処理シート」とする)の一部をとって含水率50%に調湿したのち、 $3 \times 10^{-4} \mu W/sec \cdot cm^2$ 、2秒間の紫外線照射を行って、「UV照射繊維シート」を得た。

これらの「繊維シート」を20℃、65%RHで8日間調湿したのち、下記の方法で乾燥強度及び湿潤強度を求めた。

この結果を第1表に示す。

にして「未処理シート」及び「UV照射シート」を作成して各々の乾燥強度及び湿潤強度を測定した。

これらの結果をまとめて第2表に示した。

実施例7

上記の「アルギン酸繊維」にアセトアセチル化度5モル%、ケン化度99モル%、重合度1,100のアセトアセチル化ポリビニルアルコールの5.0%水溶液(20℃における粘度35cps)をローラーサイジングマシンを用いて液温60℃、速度10mm/min、繰り圧0.5Kg/cmで「糊付け」(サイジング)を行い、105℃、30秒間緊張下に乾燥して「糊付け繊維」を得た。

アルギン酸繊維に対するアセトアセチル化ポリビニルアルコールの付着量は、5g/100g(乾量基準)であった。

この「糊付け繊維」(「未処理繊維」と表示する)の一部を含水率50%に調湿して $3 \times 10^{-4} \mu W/sec \cdot cm^2$ 、2秒間の紫外線照射を行い「UV照射繊維」を得た。

これらの「未処理繊維」及び「UV照射繊維」を20℃、65%RHで8日間調湿した後、下記の方法で乾燥強度及び湿潤強度を測定し、その結果を第3表に示した。

乾燥強度及び湿潤強度の測定法：

湿潤後の「未処理繊維」又は「UV照射繊維」を各々150mmの長さに切り取り、乾燥強度はそのまま、湿潤強度は各々の繊維を20℃の水中に30秒間浸漬した後、テンシコンを用いてチャック間距離100mm、引張スピード40mm/minで引張強度を測定した。

これらの結果を第3表に示す。

対照例2

実施例2においてアセトアセチル化ポリビニルアルコール水溶液のサイジングを行わなかった他は、実施例7と同様にして「未処理繊維」及び「UV照射繊維」を作成し、乾燥強度及び湿潤強度を測定した。この結果を第3表にまとめて示した。

(以下余白)

第 1 表 (単位: Kg)

		実施例1	対照例1
強 度	乾		
	未処理	2.8	3.1
	UV照射	3.9	3.1
	湿		
潤	未処理	0.5	0.2
	UV照射	0.7	0.2

第 2 表 (強度単位: Kg)

		実 施 例				
		2	3	4	5	6
造 工 方 法		サイ ズ プレス	サイ ズ プレス	タ ブ サイ ズ	タ ブ サイ ズ	バー コー ティ ング
アセトアセチル化PVA の付着量 (g/100g)		0.5	4	2	8	0.8
乾 燥 温 度 (°C)		105	50	25	105	105
常 照 外 射	照射時の含水率 (%)	50	50	30	80	90
	照 射 量 (sec)	0.5	5	10	2	2
照 射 件 件 3×10 ⁴ MW/sec・cm						
強 度	乾					
	未処理	3.4	4.1	3.8	4.2	3.6
	UV照射	3.4	4.1	4.0	4.1	3.7
	湿					
潤	未処理	0.3	0.7	0.5	0.8	0.4
	UV照射	0.5	1.2	1.0	1.5	0.8

第 3 表 (強度単位: g/d)

		実施例7	対照例2
AA-PVAの付着量* (g/100g)		5	—
強 度	乾		
	未処理	1.7	1.3
	UV照射	2.1	1.2
	湿		
潤	未処理	1.2	0.9
	UV照射	1.6	1.0

* AA-PVA: アセトアセチル化ポリビニルアルコール

特許出願人 工業技術院長
特許出願人 日本合成化学工業株式会社

第1頁の続き

⑦発明者	藤	山	寛	大阪府池田市荘園2丁目5-18
⑧発明者	堤	修	司	滋賀県草津市野村町759-11